

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C07C 209/32, 209/34, 209/36, B01J 19/24, 19/26, 10/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/35852 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. Juni 2000 (22.06.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/09680 (22) Internationales Anmeldedatum: 9. Dezember 1999 (09.12.99) (30) Prioritätsdaten: 198 57 409.6 12. Dezember 1998 (12.12.98) DE 199 32 821.8 14. Juli 1999 (14.07.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SANDER, Michael [DE/DE]; Goethestrasse 14, D-01945 Ruhland (DE). PENZEL, Ulrich [DE/DE]; Winzergasse 12, D-01945 Tettau (DE). SCHWARZ, Hans, Volkmar [DE/BE]; Avenue de Dauphins 26, B-1410 Waterloo (BE). STRÖFER, Eckhard [DE/DE]; Karl-Kuntz-Weg 9, D-68163 Mannheim (DE). STÜTZER, Dieter [DE/DE]; Carl-Zimmermann-Strasse 21, D-67373 Dudenhofen (DE). MÜLLER, Jörn [DE/DE]; Erwin-Brünisholzweg 10, D-67071 Ludwigshafen (DE). MAURER, Markus [DE/DE]; Adolf-Diesterweg-Strasse 45, D-67071 Ludwigshafen (DE). ZEHNER, Peter [DE/DE]; Erich-Kästner-Strasse 15, D-67074 Ludwigshafen (DE). SCHWAB, Ekkehard [DE/DE]; Berwartsteinstrasse 4,	(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AMINES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON AMINEN (57) Abstract <p>The invention relates to a method for producing amines by hydrogenating nitro compounds and is characterized in that the hydrogenation is carried out in a vertical reactor whose diameter is larger than its length. The reactor comprises a jet nozzle which is arranged in the upper area of the reactor and which is directed downwards. The educts and the reaction mixture are delivered via said jet nozzle. The reactor also comprises an outlet situated in any position of the reactor via which the reaction mixture in an outer circuit is delivered once again to the jet nozzle by means of a conveying organ, and the reactor has a flow reverse situated in the lower area of the reactor.</p> (57) Zusammenfassung <p>Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Aminen durch Hydrierung von Nitroverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung in einem vertikalen Reaktor, dessen Durchmesser größer ist als seine Länge, mit einer im oberen Bereich des Reaktors angeordneten, nach unten gerichteten Strahldüse, über die die Edukte sowie das Reaktionsgemisch zugeführt werden sowie mit einem Abzug an einer beliebigen Stelle des Reaktors, über den das Reaktionsgemisch in einem äußeren Kreislauf mittels eines Förderorgans der Strahldüse wieder zugeführt wird, sowie einer Strömungsumkehr im unteren Bereich des Reaktors durchgeführt wird.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zur Herstellung von Aminen

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Aminen, insbesondere aromatischen Aminen, durch katalytische Hydrierung der den Aminen zugrunde liegenden Nitroverbindungen.

10

Die Herstellung von Aminen, insbesondere von aromatischen Mono- und/oder Polyaminen durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Mono- und/oder Polynitroverbindungen ist seit langem bekannt und vielfach in der Literatur beschrieben.

15

Bei der in der Technik üblichen Herstellung der aromatischen Mono- und/oder Polyamine durch Umsetzung von Nitroverbindungen mit Wasserstoff wird eine beträchtliche Wärmemenge frei. Zumeist wird die Hydrierung daher in der Technik bei möglichst niedrigen

- 20 Temperaturen unter Einsatz von Hydrierkatalysatoren in der Flüssigphase durchgeführt. Dabei wird die zu reduzierende Verbindung in einem Lösungsmittel mit dem Katalysator vermischt und diskontinuierlich in einem Autoklaven oder kontinuierlich in einem Schlaufenreaktor, einer Blasensäule oder einer Reaktor-
- 25 kaskade reduziert. Bei diesen bisher bekannten Verfahren gibt es eine Reihe von Nachteilen, wie z.B. die Notwendigkeit des Austragens und besonders des Ausschleusen desaktivierter Katalysatoranteile, was zu Katalysatorverlusten führt. Ferner stellen die häufig auftretenden Nebenreaktionen, die zur Bildung störender
- 30 Substanzen, wie z.B. teerartiger Bestandteile, und damit zu Ausbeuteminderungen führen, ein Problem vieler bislang verwendeter Verfahren dar.

- Um diese Nachteile zu verringern, ist es bekannt, den Katalysator
- 35 in einem Festbett anzuordnen. So beschreibt DE-OS 2 135 154 die Hydrierung einer Nitroverbindung allein oder in Anwesenheit eines Verdünnungsmittel in flüssigem Zustand in einem Röhrenreaktor in Anwesenheit eines Palladium-Katalysators auf Spinell in einem Festbett. Bei der Verwendung dieses Palladium-Katalysators auf
- 40 Spinell ist die Katalysatorherstellung sehr aufwendig, und eine gezielte Fixierung auf dem Träger nur teilweise möglich. Ferner führt diese Festbetthydrierung zu geringen Hydrierausbeuten und zur Bildung von hochsiedenden Nebenprodukten. Beispielhaft erwähnt seien in diesem Zusammenhang hydrogenolytische Spaltun-
- 45 gen, Kernhydrierungen oder die Bildung von hochmolekularen, teerartigen Substanzen. Es können infolge des stark exothermen Reaktionsverlaufs der Nitrogruppenumsetzung und der hohen Reaktions-

geschwindigkeit bei höheren Temperaturen auch explosionsartige Nebenreaktionen auftreten.

Um diese unerwünschten Nebenreaktionen soweit wie möglich auszuschließen, wurde daher im allgemeinen die großtechnische Hydrierung von aromatische Nitroverbindungen bei relativ niedrigen Temperaturen durchgeführt.

In EP-A-124 010 wird ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Diaminen durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Dinitroverbindungen unter gleichzeitiger Erzeugung von Dampf mit einem Überdruck von > 1 bar beschrieben. Als Reaktor wird eine mit Field-Rohren bestückte Blasensäule verwendet. Eine Reaktions-suspension, die im wesentlichen aus einer aromatischen Dinitro-
10 verbindung, dem entsprechenden Diamin, einem Hydrierungskatalysator, einem gesättigten, aliphatischen Alkohol mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen als Lösungsmittel und Wasser besteht, wird mit Wasserstoff in den Reaktor eingespeist. Die Menge der in der Blasensäule eingespeisten Reaktionssuspension sowie der Druck, die
15 Temperatur und die Menge an Kühlwasser werden so bemessen, daß in der Blasensäule eine Reaktionstemperatur zwischen 140 und 250 °C vorliegt. Als Katalysatoren werden bekannte Hydrierkatalysatoren verwendet, wobei vorzugsweise Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems und insbesondere Raney-Eisen, -Kobalt und -Nickel
20 eingesetzt werden.

Nachteilig bei dem in EP-A-124 010 beschriebenen Verfahren ist die Verwendung großer Mengen an Lösungsmittel, die zwar die Probleme bei der Hydrierung von Polynitroverbindungen bei höheren
30 Temperaturen mindern, unter den Hydrierungsbedingungen jedoch nicht vollständig inert sind, was zu unerwünschten Nebenprodukten und Ausbeuteverminderungen führt.

In EP-A-263 935 werden Rührkesselreaktoren zur Durchführung von
35 exothermen Reaktionen beschrieben, die sich dadurch auszeichnen, daß die Kühlung der Reaktoren mittels Wasser erfolgt, das in Fieldrohren in Dampf überführt wird. Fieldrohr-Wärmetauscher sind durch ein hohes Verhältnis von Wärmetauscherfläche zu Volumen des Reaktionsraums gekennzeichnet und somit besonders effektiv in der
40 Abfuhr freiwerdender Reaktionswärme. Das in EP-A-263 935 beschriebene Verfahren ist jedoch nur bedingt für katalytische Hydrierungen einsetzbar, da eine optimale Phasendurchmischung nicht sichergestellt ist. Insbesondere muß stets eine hohe Wasserstoffkonzentration über der Reaktionsmischung gewährleistet
45 sein, um ein Nachlösen von Wasserstoff in der Reaktionsmischung zu gewährleisten. Trotzdem bilden sich im Reaktor Zonen mit partieller Verarmung an Wasserstoff aus. Aufgrund der zu erwartenden

Inhomogenitäten laufen verstärkt unkontrollierbare Nebenreaktionen unter Ausbeuteverlusten ab. Die Kühlflächen belegen sich zudem mit hochmolekularen Verbindungen und/oder Katalysatoranteilen. Außerdem wird bei diesem Verfahren der Katalysator
5 mechanisch stark beansprucht, was zu einer verminderten Standzeit des Katalysators führt.

In EP-A-634 391 wird ein Verfahren zur Hydrierung von aromatischen Polynitroverbindungen zu Aminen beschrieben, in dem durch
10 technologische Optimierung unter Einsatz eines Loop-Venturi-Reaktors mit einem Ejektor, gekoppelt mit speziellen Bedingungen wie genauem Umwälzvolumenverhältnis, genauem Energieeintrag, einem genau eingestellten Wasserstoffvolumenstrom, die genannten Probleme der Hydrierung von aromatischen Polynitroverbindungen mini-
15 miert werden sollen. Als Katalysatoren werden die in EP-A-124 010 beschriebenen Verbindungen verwendet.

Bei diesem Verfahren kann es, bedingt durch die Anordnung eines Wärmetauschers zur Abführung der Reaktionswärme außerhalb des
20 Schlaufenreaktors, im Ejektor und im Reaktor zu örtlichen Überhitzungen mit sofortigem Einsetzen von Nebenreaktionen wie Kernhydrierungen, hydrogenolytischen Spaltungen bzw. Bildung von hochmolekularen, teerartigen Produkten, die die Katalysatoroberfläche belegen, kommen. Darüber hinaus stellt sich im Reaktor-
25 volumen außerhalb des Ejektors eine bezüglich des Strömungs- und Verweilzeitverhaltens reine Blasensäulencharakteristik ein, in dem regellose klein- und großräumige Wirbel mit vergleichsweise geringer Stoffübergangsleistung auftreten. Eine wesentliche Verbesserung der Hydriererausbeute, der Hydrierselektivität und der
30 Raum-Zeit-Ausbeute wird somit bei diesem Verfahren kaum erreicht. Außerdem wird auch hier durch das Umpumpen der gesamten Reaktionsmischung der Katalysator mechanisch stark beansprucht, was wiederum zu einer verminderten Standzeit des Katalysators führt.

35 GB-A-1 452 466 beschreibt ein Verfahren zur Nitrobenzolhydrierung, bei dem ein adiabater Reaktor einem isothermen Reaktor nachgeschaltet ist. Dabei wird der größte Teil des Nitrobenzols in einem thermostatisierten Rohrbündelreaktor umgesetzt, lediglich die Hydrierung des Restgehaltes an Nitrobenzol erfolgt bei
40 relativ geringem Wasserstoffüberschuß von kleiner 30:1 in einem adiabaten Reaktor. Dieses Verfahren ist jedoch technisch sehr aufwendig.

DE-B-1 809 711 befaßt sich mit dem gleichmäßigen Einbringen von
45 flüssigen Nitroverbindungen in einen heißen Gasstrom durch Verdüsen, bevorzugt an verengten Stellen unmittelbar vor dem Reaktor. Dem Verfahren ist jedoch zu entnehmen, daß trotz eines

beachtlichen Wasserstoffüberschusses ein großer Teil der Reaktionsenthalpie den Reaktor nicht mit dem Produktgas verlassen hat, was zu Kühlproblemen führt.

- 5 In DE-A-36 36 984 wird ein Verfahren zur gekoppelten Produktion von Nitro- und Dinitro-aromaten aus den entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Nitrierung und deren nachfolgende Hydrierung beschrieben. Die Hydrierung erfolgt in der Gasphase bei Temperaturen zwischen 176 und 343,5 °C. Der Wasserstoffstrom
- 10 dient bei diesem Verfahren auch zur Ableitung der Reaktionswärme aus den Reaktoren. Die beschriebene Apparatur zur Gasphasenhydrierung, besteht im wesentlichen aus zwei hintereinander geschalteten Reaktoren mit Zwischenkühlung und Eduktzwischen-
- 15 Temperaturprofil der Reaktoren kann man allerdings entnehmen, daß ein nicht unerheblicher Teil der Reaktionswärme auf Grund der geringen Wärmekapazität des Wasserstoffs nicht mit dem Produktgasstrom den Reaktor verläßt. Nachteilig an diesem Verfahren ist weiterhin das energieintensive Verdampfen der Nitroaromaten.

- 20 Aufgabe der Erfindung war es, ein apparativ einfaches kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Aminen, insbesondere aromatischen Aminen, durch Hydrierung von Nitroverbindungen, insbesondere aromatischen Nitroverbindungen in Gegenwart von
- 25 Hydrierkatalysatoren, vorzugsweise geträgerten Metallkatalysatoren, unter Verbesserung der Raum-Zeit-Ausbeute und der Hydrierselektivität unter Vermeidung von örtlichen Überhitzungen und dadurch verstärkt ablaufenden Nebenreaktionen zu entwickeln.

- 30 Die Aufgabe konnte überraschenderweise gelöst werden durch ein Verfahren zur Herstellung von Aminen, insbesondere aromatischen Aminen, durch Hydrierung der entsprechenden Nitroverbindungen in einem vertikalen, vorzugsweise zylindrischen Reaktor, dessen Länge größer ist als sein Durchmesser, mit einer im oberen
- 35 Bereich des Reaktors angeordneten, nach unten gerichteten Strahldüse, über die die Edukte sowie das Reaktionsgemisch zugeführt werden sowie mit einem Abzug an einer beliebigen Stelle des Reaktors, vorzugsweise im unteren Bereich, über den das Reaktionsgemisch in einem äußeren Kreislauf mittels eines Förderorgans,
- 40 vorzugsweise einer Pumpe, der Strahldüse wieder zugeführt wird, sowie einer Strömungsumkehr im unteren Bereich des Reaktors.

Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Herstellung von Aminen, insbesondere aromatischen Aminen, durch

- 45 Hydrierung der entsprechenden Nitroaromaten, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in einem vertikalen, vorzugsweise zylindrischen Reaktor, dessen Länge größer ist als sein Durchmesser,

mit einer im oberen Bereich des Reaktors angeordneten, nach unten gerichteten Strahldüse, über die die Edukte sowie das Reaktionsgemisch zugeführt werden sowie mit einem Abzug an einer beliebigen Stelle des Reaktors, vorzugsweise im unteren Bereich, über
5 den das Reaktionsgemisch in einem äußeren Kreislauf mittels eines Förderorgans, vorzugsweise einer Pumpe, der Strahldüse wieder zugeführt wird, sowie einer Strömungsumkehr im unteren Bereich des Reaktors durchgeführt wird. Der beschriebene Reaktor wird im folgenden als Schlaufenreaktor bezeichnet.

10

Die Strömungsumkehr und damit die Ausbildung einer internen Schlaufenströmung kann beim Abzug der Reaktionsmischung im oberen Bereich des Reaktors durch den Aufprall der eingedüsten Reaktionsmischung auf den Reaktorboden erfolgen. Bei dem bevorzugten
15 Abzug der Reaktionsmischung im unteren Bereich des Reaktors wird die Strömungsumkehr durch Einbauten, insbesondere einer zur Reaktorwand senkrechten Prallplatte, bewirkt.

In einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens weist der Schlaufenreaktor zwischen der Düse und der Strömungsumkehr ein vorzugsweise konzentrisches, zur Reaktorwand paralleles Einsteckrohr auf. Dieses Einsteckrohr kann als einfaches Rohr, als rohrförmiger Plattenwärmetauscher oder als spiralförmiges Kühlrohr ausgestaltet sein. .

25

Durch das konzentrische Einsteckrohr wird in Verbindung mit der Prallplatte die Schlaufenströmung innerhalb des Reaktors, im folgenden als interne Schlaufenströmung bezeichnet, stabilisiert. Neben der Strömungsumkehr bewirkt die Prallplatte, daß keine Gas-
30 blasen in die externe Schlaufenströmung mitgerissen werden und die Pumpe beschädigen.

Dadurch, daß der Durchmesser des Schlaufenreaktors geringer ist als seine Höhe, wird eine ausreichende Schlaufenströmung im
35 gesamten Reaktor bewirkt und die Ausbildung von Zonen ohne Strömung verhindert.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besitzt der Reaktor im Reaktorinnenraum integrierte Wärmetauscher. Diese Wärmetauscher sollen so gestaltet sein, daß sie
40 die interne Schlaufenströmung nicht behindern und keine Turbulenzen hervorrufen. Als Wärmetauscher können beispielsweise mit Kühlmedium durchströmte Rohre, deren Richtung vorzugsweise parallel zur Reaktorwand verläuft, Plattenwärmetauscher, die vorzugsweise parallel zur Reaktorwandung verlaufen, oder auch unten
45 geschlossene Siederohre, wie sie in EP-A-263 935 beschrieben sind, sogenannte Fieldrohre, eingesetzt werden. Bei der

Verwendung von Fieldrohren ist es möglich, den entstehenden Dampf als Prozeßdampf zu nutzen.

In dieser Ausführungsform kann man den erfindungsgemäß verwendeten Reaktor als Reaktionswärmetauscher bezeichnen, da die Reaktionswärme am Ort des Entstehens abgeführt wird. Es ist auch möglich, zusätzlich zu den im Reaktor integrierten Wärmetauschern einen Wärmetauscher in der externen Schlaufenströmung anzubringen.

10

Der überwiegende Teil des Reaktionsgemisches wird in der internen Schlaufenströmung geführt, lediglich ein geringer Anteil des Reaktionsgemisches wird extern umgepumpt und sorgt so für den Antrieb der Schlaufenströmung. Das Verhältnis der Volumenströme von interner Schlaufenströmung zu externer Schlaufenströmung beträgt 2:1 bis 30:1, bevorzugt 5:1 bis 10:1.

Durch den geringen Anteil der externen Schlaufenströmung an der gesamten Reaktionsmischung werden deutlich geringere Mengen an Katalysator pro Zeiteinheit über die Kreislaufpumpe umgewälzt als im Fall der Kühlung über einen externen Wärmetauscher. Dies führt zu einer Verringerung der mechanischen Katalysatorbeanspruchung und damit zu einer längeren Lebensdauer des Katalysators. Außerdem gewährleistet diese Ausführungsform in Verbindung mit den integrierten Wärmetauschern eine hohe Isothermie der Reaktion, d.h. einen sehr kleinen Temperaturgradienten über die Reaktorhöhe, da die Hydrierung praktisch vollständig in der internen Schlaufenströmung abläuft und die Reaktionswärme so bereits am Ort ihrer Entstehung abgeführt wird. Dabei werden Beschränkungen der Reaktionsgeschwindigkeit durch Stoff- und Wärmetransport praktisch vollständig ausgeschaltet. Nebenreaktionen, die durch Temperaturgradienten im Reaktionssystem begünstigt werden, werden praktisch vollständig unterdrückt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann nur noch durch die Reaktionskinetik begrenzt. Außerdem ist die Sicherheit des Verfahrens gegenüber einer Kühlung im äußeren Kreislauf verbessert, da die Reaktorkühlung auch dann noch funktioniert, wenn die Pumpe für den äußeren Kreislauf ausfällt.

Die Strahldüse kann als Ein- oder Zweistoffdüse ausgelegt werden. Bei der Einstoffdüse wird nur das flüssige Reaktionsgemisch eingedüst und der Wasserstoff an einer beliebigen anderen Stelle, vorzugsweise jedoch in der Flüssigphase, dem Reaktor zugeführt. Vorteilhaft bei dieser Ausgestaltung ist der einfache Aufbau dieser Düse, nachteilig ist die schlechtere Dispergierung des Wasserstoffs im Reaktionsgemisch. Bei der Zweistoffdüse, die im Aufbau aufwendiger ist, wird der Wasserstoff düsenmittig zugeführt und dispergiert. Bei dieser Ausgestaltung des Verfahrens

ist die Dispergierung des Wasserstoffs in der Reaktionsmischung wesentlich besser. Es kann praktisch ausgeschlossen werden, daß es in einzelnen Zonen des Reaktors zu einer partiellen Verarmung an Wasserstoff kommt.

5

Im Reaktor wird vorzugsweise, unabhängig von der Art der eingesetzten Nitroverbindungen, ein Druck von 5 bis 100 bar, bevorzugt 10 bis 50 bar, und eine Betriebstemperatur von 80 bis 200 °C, bevorzugt 100 bis 150 °C, aufrechterhalten. Der Leistungseintrag beträgt vorzugsweise an der Düse 15 bis 30 kW/l, im gesamten Reaktionsystem 3 bis 10 W/l.

Der Produktaustrag aus dem System erfolgt kontinuierlich an beliebiger Stelle. Bevorzugt erfolgt der Produktaustrag im unteren Reaktorbereich am Boden des Reaktors oder insbesondere aus der äußeren Schlaufenströmung über eine Katalysatorabtrenneinheit oder ohne eine solche. Diese Abtrenneinheit kann ein Schwerkraftabscheider, z. B. ein Settler, ein geeigneter Filter, beispielsweise ein Querstromfilter, oder eine Zentrifuge sein. Der Katalysator kann vom Produkt abgetrennt und anschließend in das Reaktorsystem zurückgeführt werden. Bevorzugt erfolgt der Produktaustrag unter Rückhaltung des Katalysators. Das Amin kann danach nach den üblichen und bekannten Verfahren, beispielsweise durch Destillation oder Extraktion, gereinigt werden.

25

Zwischen dem Abzug der Reaktionsmischung und der Abtrenneinheit kann sich zur Vervollständigung der Umsetzung ein Nachreaktor befinden. Dieser kann wie ein erfindungsgemäßer Reaktor ausgestattet sein, es kann auch mindestens ein Rührkessel und/oder Strömungsrohr verwendet werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Mono- und/oder Polynitroverbindung in reiner Form, als Mischung mit dem entsprechenden Mono- und/oder Polyamin, als Mischung mit dem entsprechenden Mono- und/oder Polyamin und Wasser oder als Mischung mit dem entsprechenden Mono- und/oder Polyamin, Wasser und einem insbesondere alkoholischen Lösungsmittel eingesetzt. Die aromatische Mono- und/oder Polynitroverbindung wird fein verteilt in das Gemisch eingetragen. Vorzugsweise wird die Nitroverbindung in die Strahldüse eingetragen, besonders bevorzugt in den Mischraum der Düse.

Vorzugsweise werden im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens aromatische Nitroverbindungen mit einer oder mehreren Nitrogruppen und 6 bis 18 C-Atomen, bsp. Nitrobenzole, wie z.B. Nitrobenzol, 1,3-Dinitrobenzol, Nitrotoluole, wie z.B. 2,4-, 2,6-Dinitrotoluol, 2,4,6-Trinitrotoluol, Nitroxylöle, wie z.B.

- 1,2-Dimethyl-3-, 1,2 Dimethyl-4-, 1,4-Dimethyl-2-,
1,3-Dimethyl-2-, 2,4-Dimethyl-1- und 1,3-Dimethyl-5-nitrobenzol,
Nitronaphthaline, wie z.B. 1-, 2-Nitronaphthalin, 1,5 und 1,8-Di-
nitronaphthalin, Chlornitrobenzole, wie z.B. 2-Chlor-1,3-,
5 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol, o-, m-, p-Chlornitrobenzol,
1,2-Dichlor-4-, 1,4-Dichlor-2-, 2,4-Dichlor-1-und
1,2-Dichlor-3-nitrobenzol, Chlornitrotoluole, wie z.B. 4-Chlor-2,
4-Chlor-3-, 2-Chlor-4- und 2-Chlor-6-nitrotoluol, Nitroaniline,
wie z.B. o-, m-, p- Nitroanilin; Nitroalkohole, wie z.B.
10 Tris(hydroxymethyl)nitromethan, 2-Nitro-2-methyl-,
2-Nitro-2-ethyl-1,3-propandiol, 2-Nitro-1-butanol und
2-Nitro-2-methyl-1-propanol sowie beliebige Gemische aus zwei
oder mehreren der genannten Nitroverbindungen eingesetzt.
- 15 Bevorzugt werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aromatische
Nitroverbindungen, vorzugsweise Mononitrobenzol, Methylnitroben-
zol oder Methylnitrotoluol, und insbesondere 2,4-Dinitrotoluol
oder dessen technische Gemische mit 2,6-Dinitrotoluol, wobei
diese Gemische vorzugsweise bis zu 35 Gewichtsprozent, bezogen
20 auf das Gesamtgemisch, an 2,6-Dinitrotoluol mit Anteilen von 1
bis 4 Prozent an vicinalem DNT und 0,5 bis 1,5 % an 2,5- und
3,5-Dinitrotoluol aufweisen, zu den entsprechenden Aminen
hydriert.
- 25 Insbesondere bei der Hydrierung von Dinitrotoluolisomeren zu den
entsprechenden Toluylendiaminderivaten (TDA) und bei der Hydrie-
rung von Mononitrobenzol zu Anilin kann das erfindungsgemäße Ver-
fahren vorteilhaft eingesetzt werden. Die Bildung von hochmoleku-
laren, teerartigen Nebenprodukten, die bei den Verfahren des
30 Standes der Technik zu Ausbeuteverlusten sowie zum Verkleben und
damit zur vorzeitigen Desaktivierung des Katalysators führte,
konnte praktisch vollständig unterdrückt werden. Damit ist auch
die Reinigung der gebildeten aromatischen Amine, insbesondere des
TDA, unkomplizierter als bei den Verfahren des Standes der Tech-
35 nik.
- Die Hydrierung des Dinitrotoluols und des Mononitrobenzols kann
in Lösung durchgeführt werden. Als Lösungsmittel werden die dafür
üblichen Stoffe, insbesondere niedere Alkohole, vorzugsweise
40 Ethanol, eingesetzt. Aufgrund der optimalen Strömungsverhältnisse
und der sofortigen Abfuhr der Reaktionswärme in dem erfindungs-
gemäß verwendeten Reaktor ist es möglich, die Hydrierung auch
ohne Lösungsmittel durchzuführen. Das hat die Vorteile, daß das
Volumen der Reaktionsmischung geringer ist, was eine kleinere
45 Dimensionierung des Reaktors sowie der Pumpen und Rohrleitungen
ermöglicht, daß Nebenreaktionen zwischen dem Lösungsmittel und

den Edukten ausgeschlossen werden sowie der Aufwand für die Aufarbeitung der Endprodukte verringert wird.

- Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die an
- 5 sich bekannten Hydrierkatalysatoren für aromatische Nitroverbindungen verwendet. Es können homogene und/oder insbesondere heterogene Katalysatoren eingesetzt werden. Die heterogenen Katalysatoren werden in feinverteilter Zustand eingesetzt und liegen in der Reaktionssuspension feinteilig suspendiert vor.
- 10 Geeignete Katalysatoren sind Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems, die auf Trägermaterialien wie Aktivkohle oder Oxiden des Aluminiums, des Siliciums oder anderer Materialien aufgebracht sein können. Vorzugsweise werden Raney-Nickel und/oder geträgerte Katalysatoren auf Basis von Nickel, Palladium
- 15 und/oder Platin verwendet.

- In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der aromatischen Amine wird als Katalysator ein mit Kohlenstoff geträgerter Platin/Eisen-
- 20 Katalysator verwendet. Als Kohlenstoffträger wird insbesondere ein hydrophober Kohlenstoff eingesetzt. Vorzugsweise kommen Aktivkohle oder Acetylenruß zur Anwendung. Das Platin liegt auf dem Träger üblicherweise als Metall vor. Das Eisen liegt üblicherweise als Eisenverbindung, vorzugsweise als Eisen-(III)-
- 25 oxid, vor. Das Platin liegt zumeist in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Trägers, und das Eisen in einer Menge im Bereich zwischen 0,1 bis 10 Gew.-%, berechnet als Eisen-(III)-oxid und ebenfalls bezogen auf den Träger, vor.
- 30 Die Herstellung des Katalysators erfolgt nach üblichen und bekannten Verfahren, wie sie beispielsweise in US-A-2,823,235 beschrieben sind.

- 35 Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß bei Verwendung des bevorzugten Katalysators zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders hohe Raum-Zeit-Ausbeuten und eine besonders hohe Selektivität der Hydrierung, insbesondere eine weitgehende Unterdrückung der Kernhydrierung, erreicht werden können. So
- 40 konnte mit dem bevorzugt verwendeten Katalysator bei Durchführung der Hydrierung von Mononitrobenzol in einem erfindungsgemäßen Reaktor bei einer Reaktionstemperatur von 180°C eine Raum-Zeit-Ausbeute von 2300 kg Anilin/(m³*h) bei einer Selektivität von 99,9 erreicht werden, während bei gleichen Bedingungen und Verwendung
- 45 eines auf Zeolith geträgerten Nickelkatalysators nur eine Raum-Zeit-Ausbeute von 1500 kg Anilin/(m³*h) und eine Selektivität von unter 98 % erzielt wurden. Weiterhin ist die Desaktivierung des

bevorzugt eingesetzten Katalysators im Vergleich mit anderen Katalysatoren deutlich geringer. So konnten mit 1g eines erfindungsgemäß bevorzugten Katalysators 10 kg Anilin hergestellt werden, während bei einem Zeolith geträgerten Nickelkatalysator
5 nur 0,8 kg Anilin hergestellt werden konnten.

Durch die Dispergierung der einzelnen Reaktanden wird in Verbindung mit den übrigen Reaktionsparametern eine intensive Durchmischung aller Komponenten bei niedrigen Substratkonzentrationen,
10 hohen Stoffübergangskoeffizienten und hohen volumenspezifischen Phasengrenzflächen erreicht. Die Anordnung der Kühlrohre im Reaktor parallel zu den Reaktorwänden hat eine nahezu vollständige Gradientenfreiheit des Reaktorinhalts bezüglich der Reaktionstemperatur zur Folge. Durch Vermeidung örtlicher Überhitzungen wer-
15 den Nebenreaktionen deutlich zurückgedrängt und Katalysatordesaktivierung weitgehend vermieden. Es werden damit selbst bei niedrigen Katalysatorkonzentrationen hohe Raum-Zeit-Ausbeuten bei hoher Selektivität erreicht. Aufgrund des Vorhandenseins eines äußeren Umpumpkreislaufs und der Mischungsverhältnisse im Reaktor
20 hat der Schlaufenreaktor bezüglich seines Verweilzeitverhaltens die Charakteristik eines Rührkessels.

Wie oben beschrieben, ist das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeignet für die Hydrierung von Dinitrotoluol zu Toluylen-
25 diamin. Gerade bei dieser Reaktion kommt es bei den Verfahren des Standes der Technik zu ausgeprägten Nebenreaktionen mit der Bildung von teerartigen Bestandteilen. Die Herstellung von Toluyldiamin nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt bei den für die Herstellung von aromatischen Aminen üblichen, oben
30 aufgeführten Temperaturen und Drücken. Das Verhältnis von eingespeistem Dinitrotoluol zur äußeren Schlaufenströmung liegt vorzugsweise im Bereich von 1 t Dinitrotoluol pro 50 m³ Reaktionsmischung im äußeren Kreislauf bis 1 t Dinitrotoluol pro 60 m³ Reaktionsmischung im äußeren Kreislauf. Diese Menge Dinitrotoluol wird
35 der Reaktionsmischung an beliebiger Stelle zugesetzt. Vorzugsweise erfolgt die Einspeisung des Dinitrotoluol in die äußere Schlaufenströmung, besonders bevorzugt in oder kurz vor der Düse.

Die Entnahme des Touylendiamins kann ebenfalls an beliebiger
40 Stelle erfolgen. Insbesondere erfolgt die Entnahme aus der externen Schlaufenströmung vor der Einspeisung des Dinitrotouols. Da die Hydrierung des Dinitrotoluols unter den genannten Bedingung in der internen Schlaufenströmung praktisch quantitativ abläuft, enthält die externe Schlaufenströmung vor der Einspeisung des
45 Dinitrotouols im wesentlichen reines Toluyldiamin, Wasser, gegebenenfalls Lösungsmittel und Katalysator. Das Toluyldiamin wird aus dem abgezogenen Strom abgetrennt und der Reinigung zuge-

führt, der Katalysator und gegebenenfalls Wasser werden der externen Schlaufenströmung wieder zugeführt.

Auf Grund der geringen Konzentration des Dinitrotoluols in der
5 Reaktionsmischung kann es nicht zur Ausbildung explosiver Gemische kommen.

Die Hydrierung des Dinitrotoluols wird vorzugsweise bei Temperaturen von 80 bis 200 °C und Drücken im Bereich von 10 bis 50 bar
10 durchgeführt.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Toluylendiamin ist sehr rein. Die Ausbildung teerartiger Bestandteile kann nahezu völlig unterdrückt werden. Zumeist liegt deren Anteil
15 deutlich unter 1 Gew.-%, bezogen auf das Toluylendiamin. Die Raum-Zeit-Ausbeute bei dem erfindungsgemäßen Verfahren liegt bei über 500 g/l/h.

Die Erfindung soll an dem nachfolgenden Beispiel näher erläutert
20 werden.

Beispiel 1

Es wird ein zylinderförmiger Reaktor mit einem außenliegenden
25 Kreislauf, einer Prallplatte im unteren Reaktorteil sowie einem konzentrischen Einsteckrohr eingesetzt, wie er in der Abbildung dargestellt ist. Das Reaktionsvolumen des Reaktors beträgt rund 0,05 m³. Der Reaktor ist mit 36 parallel geschalteten Fieldrohren versehen, die insgesamt einer Kühlfläche von etwa 2,5 m² entsprechen.
30 Die Menge des in die Fieldrohre eingespeisten Kühlwassers betrug 1 m³/h, die Temperatur des in die Fieldrohre eingespeisten Kühlwassers lag bei 30 °C, die Austrittstemperatur des Kühlwassers betrug 90°C.

35 Mit einer Hochdruckpumpe wurden 40,3 kg/h einer Dinitrotoluolschmelze, bestehend aus 80 Gewichtsteilen 2,4-Dinitrotoluol und 20 Teilen 2,6-Dinitrotoluol, bei 120 °C in ein schnell fließendes Gemisch aus ca. 62 Gewichtsteilen eines entsprechenden Diaminotoluolgemisches, 36 Gewichtsteilen Wasser und 2 Gewichtsteilen
40 eines feinverteilten Ni-Hydrierkatalysators eingedüst. Durch gleichzeitiges Einleiten von 30 Nm³/h (wo sind Normkubikmeter definiert?) Wasserstoff wurde im Reaktor ein Druck von 25 bar aufrechterhalten. Zur Aufrechterhaltung der Schlaufenströmung wurde im externen Produktkreislauf ein Volumenstrom von 2,6 m³/h
45 umgewälzt. In der Reaktionsdüse herrschte ein Druck von rund 3 bar, der Leistungseintrag betrug 5 kW/m³. Die Reaktion verlief unter nahezu isothermen Bedingungen, da die entstehende Reakti-

onswärme bereits am Ort ihrer Entstehung abgeführt wurde. Die maximale Reaktionstemperatur im unteren Drittel des Reaktors betrug 122 °C. Dem Reaktor wurden gleichzeitig unter Rückhaltung des Katalysators 26,7 kg/h eines entsprechenden Diaminotoluol-
5 gemisches sowie 15,8 kg/h Wasser kontinuierlich entnommen, was einer Raum-Zeit-Ausbeute von 580 kg Amingemisch/m³*h entsprach. Die Ausbeute an Diamin betrug, bezogen auf eingesetztes Dinitrotoluol, > 99 %. Bei der destillativen Aufarbeitung fielen 0,15 % niedrigsiedende Nebenprodukte ("Leichtsieder") und 0,75 % teer-
10 artige Produkte ("Hochsieder") an. Der Gehalt an Nitro- bzw. Aminonitroverbindungen im Produktaustrag lag unterhalb der Nachweisgrenze von 10 ppm. Eine merkliche Desaktivierung des eingesetzten Hydrierkontakts konnte für den oben beschriebenen Betriebszustand auch nach 100 h Reaktionszeit nicht festgestellt werden.

15

Beispiel 2

Es wurde ein zylinderförmiger Reaktor mit einem außenliegenden Kreislauf, einer Prallplatte im unteren Reaktorteil sowie einem
20 konzentrischen Einsteckrohr eingesetzt, wie er in der Abbildung dargestellt ist. Das Reaktionsvolumen des Reaktors beträgt rund 0,05 m³. Der Reaktor ist mit 36 parallel geschalteten Fieldrohren versehen, die insgesamt einer Kühlfläche von etwa 2,5 m² entsprechen. Die Menge des in die Fieldrohre eingespeisten Kühl-
25 wassers betrug 2,5 m³/h, die Temperatur des in die Fieldrohre eingespeisten Kühlwassers lag bei 30°C. Die Austrittstemperatur des Kühlwassers betrug ca. 90°C.

Mit einer Hochdruckpumpe wurden 134 kg/h flüssigen Mononitro-
30 benzols bei 180°C in ein schnell fließendes Gemisch aus ca. 71 Gewichtsteilen Anilin, 27 Gewichtsteilen Wasser und 2 Gewichtsteilen eines feinverteilten Pt/Fe/C-Hydrierkatalysators eingedüst. Durch gleichzeitiges Einleiten von 75 Nm³/h Wasserstoff wurde im Reaktor ein Druck von 30 bar aufrechterhalten. Zur Auf-
35 rechterhaltung der Schlaufenströmung wurde im externen Produktkreislauf ein Volumenstrom von 2,6 m³/h umgewälzt. In der Reaktionsdüse herrschte ein Druck von rund 3 bar, der Leistungseintrag betrug 5 kW/m³. Die Reaktion verlief unter nahezu isothermen Bedingungen, da die entstehende Reaktionswärme bereits
40 am Ort ihrer Entstehung abgeführt wurde. Die maximale Reaktionstemperatur im unteren Drittel des Reaktors betrug 182°C. Dem Reaktor wurden gleichzeitig unter Rückhaltung des Katalysators 101,3 kg/h Anilin sowie 39,2 kg/h Wasser kontinuierlich ent-
nommen, was einer Raum-Zeit-Ausbeute von 2030 kg Anilin/m³*h
45 entsprach. Die Ausbeute an Anilin betrug, bezogen auf das eingesetzte Mononitrobenzol, > 99,5 %. Bei der destillativen Aufarbeitung fielen als Nebenprodukte Cyclohexylamine und N-Cyclo-

hexylamine in einem Konzentrationsbereich von einigen hundert und bis zu tausend ppm an. Die Konzentrationen der zudem als Nebenprodukte anfallenden Cyclohexanole und Cyclohexanone waren vergleichsweise niedriger. Der Gehalt an Mononitrobenzol im

- 5 Produktaustrag lag unterhalb der Nachweisgrenze von 10 ppm. Eine Desaktivierung des eingesetzten Hydrierkontakts konnte für den oben beschriebenen Betriebszustand nach einer Reaktionszeit von 30 h nicht festgestellt werden.

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Aminen durch Hydrierung von
5 Nitroverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung in einem vertikalen Reaktor, dessen Länge größer ist als sein Durchmesser, mit einer im oberen Bereich des Reaktors angeordneten, nach unten gerichteten Strahldüse, über die die Edukte sowie das Reaktionsgemisch zugeführt werden sowie mit
10 einem Abzug an einer beliebigen Stelle des Reaktors, über den das Reaktionsgemisch in einem äußeren Kreislauf mittels eines Förderorgans der Strahldüse wieder zugeführt wird, sowie einer Strömungsumkehr im unteren Bereich des Reaktors durchgeführt wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich der Abzug am unteren Ende des Reaktors befindet.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich
20 im unteren Teil des Reaktors eine senkrecht zur Reaktorwand angeordnete Prallplatte befindet.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im
25 Reaktor ein konzentrisches Einsteckrohr parallel zur Reaktorwand angebracht ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Reaktor integrierte Wärmetauscher angebracht sind.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Wärmetauscher Kühlrohre, Plattenwärmetauscher und/oder Siederohre eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das
35 Verhältnis der im Reaktor zirkulierenden Reaktionsmischung zu der umgepumpten Reaktionsmischung 2:1 bis 30:1 beträgt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das
40 Verhältnis der im Reaktor zirkulierenden Reaktionsmischung zu der umgepumpten Reaktionsmischung 5:1 bis 10:1 beträgt.

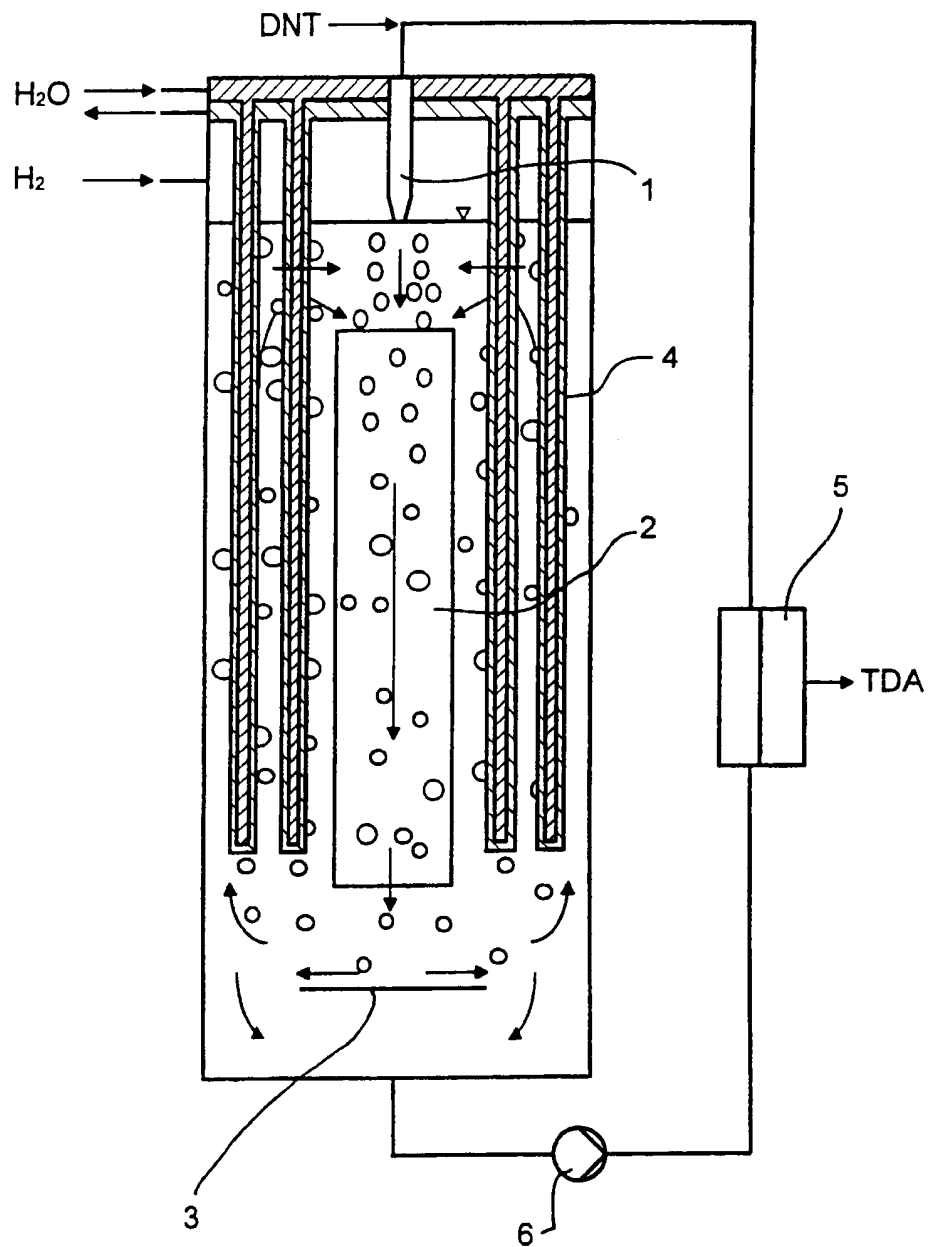
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Nitroverbindungen aromatische Nitroverbindungen eingesetzt werden.
- 5 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Nitroverbindungen Nitrobenzol und/oder Dinitrotoluol eingesetzt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
10 Umsetzung in Anwesenheit von Katalysatoren durchgeführt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator zur Hydrierung der aromatischen Nitroverbindungen ein mit Kohlenstoff geträgerter Platin-Eisen-Katalysator eingesetzt wird.
15
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Platin in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Trägers, und das Eisen in einer
20 Menge im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, berechnet als Eisen-(III)-oxid und ebenfalls bezogen auf den Träger, vorliegt.
14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
25 Hydrierung der aromatischen Nitroverbindungen bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 200 °C durchgeführt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung der aromatischen Nitroverbindungen bei Drücken im
30 Bereich von 10 bis 50 bar durchgeführt wird.

35

40

45

1/1



Internal Application No
PCT/EP 99/09680

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 99/09680

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 263 935 A (BAYER AG) 20 April 1988 (1988-04-20) cited in the application the whole document	1-15
Y	US 2 823 235 A (DONALD PENROSE GRAHAM ET AL.) 11 February 1958 (1958-02-11) cited in the application claims 1-14; examples I, IX-XXII	1-15
Y	EP 0 124 010 A (BAYER AG) 7 November 1984 (1984-11-07) cited in the application page 11 -page 14; figure 1	1-15
A	GB 1 452 466 A (CHEMOPETROL) 13 October 1976 (1976-10-13) cited in the application claim 1; figure 1	1
A	US 3 636 152 A (SZIGETH LASZLO) 18 January 1972 (1972-01-18) abstract; figure 1 & DE 18 09 711 A cited in the application	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/09680

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2736872	A	22-02-1979	EP 0000902 A IT 1097942 B JP 54048700 A US 4192856 A	07-03-1979 31-08-1985 17-04-1979 11-03-1980
EP 0634391	A	18-01-1995	DE 4323687 A BR 9402814 A CA 2127774 A CN 1104629 A DE 59404392 D ES 2108341 T JP 7053477 A US 5563296 A	19-01-1995 02-05-1995 16-01-1995 05-07-1995 27-11-1997 16-12-1997 28-02-1995 08-10-1996
US 4212824	A	15-07-1980	DE 2928049 A FR 2433971 A GB 2024643 A, B IT 1122117 B JP 1485698 C JP 55015690 A JP 63030064 B	24-01-1980 21-03-1980 16-01-1980 23-04-1986 14-03-1989 02-02-1980 16-06-1988
US 4482696	A	13-11-1984	DE 3206661 A EP 0087670 A	01-09-1983 07-09-1983
EP 0263935	A	20-04-1988	DE 3635217 A BR 8704098 A JP 2003703 C JP 7024757 B JP 63104645 A US 5387396 A	28-04-1988 24-05-1988 20-12-1995 22-03-1995 10-05-1988 07-02-1995
US 2823235	A	11-02-1958	NONE	
EP 0124010	A	07-11-1984	DE 3315191 A BR 8401944 A CA 1211757 A ES 531943 D ES 8502077 A JP 1744559 C JP 4032818 B JP 59205346 A MX 160839 A	31-10-1984 04-12-1984 23-09-1986 16-12-1984 16-03-1985 25-03-1993 01-06-1992 20-11-1984 30-05-1990
GB 1452466	A	13-10-1976	NONE	
US 3636152	A	18-01-1972	CH 490317 A DE 1809711 A FR 1597652 A GB 1208810 A	15-05-1970 24-07-1969 29-06-1970 14-10-1970